

УДК 669.054.8

ВСКРЫТИЕ КРЕМНИЙ–ГЕРМАНИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Шингорев Р.А.

Научный руководитель – профессор Белоусова Н.В.

Сибирский федеральный университет

Германий - один из наиболее ценных материалов в современной полупроводниковой технике. Он используется для изготовления диодов, триодов, кристаллических детекторов и силовых выпрямителей. Монокристаллический германий применяется также в дозиметрических приборах и приборах. Важной областью применения германия является инфракрасная техника.

Германий получают из побочных продуктов переработки цветных металлов, а также из техногенного сырья (зол ТЭЦ от сжигания углей, смол и надсмольных вод коксохимического производства) и вторичного (в основном лома электротехники).

В Красноярске находится единственное в стране предприятие, производящее германий и имеющее полный цикл переработки от сырья до готовой продукции – ФГУП «Германий», которое в настоящее время входит в пятерку мировых лидеров по производству германиевой продукции. Применяемая на предприятии технология позволяет перерабатывать разнообразные материалы: отходы производств, золу от сжигания углей, германиевые концентраты, содержащие германий от 2% и выше и т.п., однако в последнее время на мировом рынке в больших объемах появилось сырье, представляющее собой отработанные элементы полупроводниковых устройств, для которого нет отработанных технологий переработки. В настоящее время серьезной проблемой является вскрытие Si-Ge концентратов, а в перспективе и других видов нового трудновскрываемого сырья.

Применяемая технология первичного разложения кремний-германиевых концентратов заключается в высокотемпературном сплавлении его с NaOH. Выделяющийся при этом водород сгорает, а при добавлении воды становится взрывоопасным. Еще одной проблемой такой технологии является глубина вскрытия данного концентрата, не превышающая 80-85%. По нашему мнению, такая степень вскрытия обусловлена пассивацией концентрата плёнками из Na_2SiO_3 и Na_2GeO_3 , температуры плавления которых равны, соответственно, 1089 и 1070°C. Образование этих пленок приводит к блокированию непрореагировавших частиц.

Цель данной работы заключалась в совершенствовании технологии вскрытия такого типа сырья.

В экспериментах использовали кремний-германиевый концентрат, представляющий собой мелкодисперсный порошок серого цвета с металлическим блеском, с содержанием германия до 30%. Рентгенофазовый анализ материала показал, что он рентгеноаморфен. Морфологию, размеры и состав частиц определили при помощи растрового микроскопа «Hitachi TM-1000» снабженного энергодисперсионным микроанализатором. На микрофотографиях регистрируются тёмные и светлые области. В «тёмной» области содержание германия мало, до 3%, а в «светлой» это значение доходит до 55%.

В используемой на производстве схеме разложение концентрата протекает по следующим реакциям:



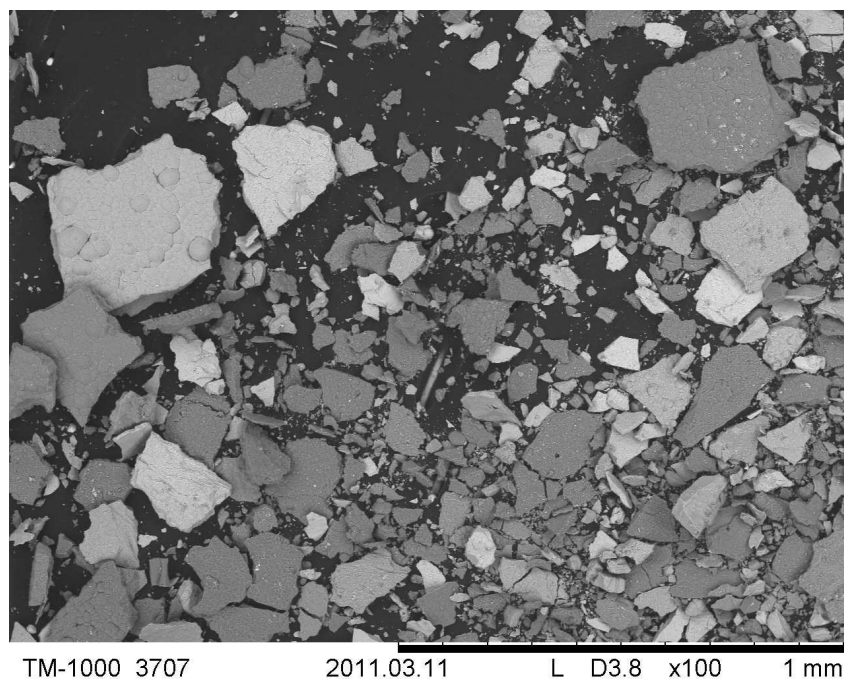


Рисунок – Микрофотография исходного концентрата.

Как сказано выше, образующиеся силикат и германат не позволяют щёлочи реагировать с частицами кремния и германия.

Одним из путей разрешения данной проблемы может быть использование легкоплавких щелочных плавов, например $\text{NaOH}+\text{KOH}$. Температура эвтектики этой системы 170°C . Можно предположить, что использование таких плавов приведёт к более полному разложению концентрата по сравнению с NaOH .

Разложение проводили при разных температурах в тиглях из нержавеющей стали. Смеси концентрата и гидроксидов NaOH и KOH нагревали в муфельной печи КО – 14. После охлаждения полученного материала до комнатной температуры спек промывали дисцилированной водой до нейтральной pH с последующей декантацией, высушиванием до постоянной массы.

При температуре 400°C и выдержке в течение двух часов степень вскрытия германиевого концентрата составляет порядка 80%, независимо от типа щелочного агента (эвтектика, NaOH , KOH). При разбавлении плава водой в обоих случаях наблюдается выделение водорода.

При более высоких температурах в случае использования NaOH жидкая фаза после сгорания водорода отсутствует, а в экспериментах с легкоплавким плавом она регистрируется. Через 15 минут тигли охлаждали до комнатной температуры, содержимое тиглей промывали водой, при этом было зафиксировано бурное выделение водорода в случае с NaOH и незначительное в случае использования легкоплавкого щелочного плава, что свидетельствует о более полном разложении концентрата. Подтверждением сказанному служат данные гравиметрического анализа, которые показали, что степень вскрытия в первом случае составляет 82%, а во втором более 95%.

Полученные результаты можно объяснить тем, что образующиеся в результате разложения германаты и силикаты дают более легкоплавкие смеси по сравнению с индивидуальными соединениями. Таким образом, использование легкоплавких щелочных плавов эвтектических составов весьма эффективно при разложении кремний-германиевых концентратов.